

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-225583

⑪ Int. Cl.

C 09 K 11/56
11/00
H 05 B 33/18

識別記号

CPC

庁内整理番号

7215-4H
F-7215-4H
7913-3K

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 薄膜発光素子

⑮ 特 願 昭61-70204

⑯ 出 願 昭61(1986)3月27日

⑰ 発 明 者	田 中	康 一	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑰ 発 明 者	谷 口	浩 司	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑰ 発 明 者	三 上	明 義	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑰ 発 明 者	小 倉	隆	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 田	勝	大阪市阿倍野区長池町22番22号	シャープ株式会社内
⑰ 出 願 人	シャープ株式会社		大阪市阿倍野区長池町22番22号	
⑰ 代 理 人	弁理士 杉山 毅至		外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜発光素子

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ土類金属の硫化物を母体材料とし、発光センターとして Eu^{2+} を添加した発光層を誘電体層で挟持して成る二重絶縁構造薄膜発光素子において、前記発光層中に添加される Eu 濃度が 0.15~0.75atm% の範囲に設定されていることを特徴とする薄膜発光素子。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、電界の印加にตอบสนองして EL(Electro Luminescence) 発光を呈する薄膜発光素子に関し、特に発光輝度対印加電圧特性にヒステリシス現象を有するメモリー機能付薄膜発光素子に関するものである。

<従来の技術>

活性物質をドーブした硫化亜鉛(ZnS)に交流電界を印加することにより、高輝度の EL 発光を呈

する薄膜発光素子が開発されて以来、素子構造に関する幾多の研究が行なわれ、発光センターとして Mn を添加した ZnS 発光層を絶縁層で両面から挟持し、さらにその両側を少なくとも一方が透明な電極でサンドイッチした二重絶縁構造の薄膜発光素子が、その高輝度・長寿命特性を生かした軽量で薄型の EL ディスプレイパネルとして商品化されるに至っている。

また、添加する Mn 量を制御することにより印加電圧の昇圧過程と降圧過程で、同一電圧値における発光輝度が異なるといったヒステリシス現象(メモリー効果)を有する薄膜発光素子が開発され、さらにこの素子は光や熱によっても書き込み、消去が可能なることから多目的入出力端末機器としての応用研究が推進されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、上述のメモリー効果は従来 ZnS 母材に発光センターとして Mn を添加した薄膜発光素子の場合に限られており、Mn 固有のオレンジ色の発光色しか得られないため、ディスプレイ

端末としては不十分であった。そこでより広範囲な用途の利用を開拓するため、他の発光色でメモリー効果を有する薄膜発光素子に関する研究が続けられているが、現在までのところ実現されるに至っていない。

<問題を解決するための手段>

本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたもので、アルカリ土類金属の硫化物を母体材料とし、発光センターとして Eu^{2+} を添加した発光層中のEu濃度を0.15~0.75at.% (重量%)の範囲に制御することによって、赤色系の発光色でメモリー効果の付与された薄膜発光素子を確立したことを特徴とする。

<実施例>

第1図は、本発明の1実施例を示す薄膜発光素子の構成図である。ガラス基板1上に In_2O_3 、 SnO_2 等の透明電極2、さらにその上に積層して、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Al_2O_3 あるいは Si_3N_4 等から適宜選択されて成る第1絶縁層3が各種の薄膜形成法により重畳されている。第

第3図は第1図に示す薄膜発光素子の発光層膜厚を $1.8\mu\text{m}$ 一定とし、発光層中に添加するEu濃度を変えた場合における飽和発光輝度およびメモリー幅 V_m のEu濃度依存性を示す特性図である。メモリー効果は、発光層中のEu濃度が低い場合には生じないが、Eu濃度が0.1at.%以上で現われ、Eu濃度の増加に伴って急激にメモリー幅 V_m が増大する。

一方、飽和発光輝度は、低濃度領域ではEu濃度の増加に伴って増大するが、Eu濃度が0.2~0.35at.%で最大となり、それ以上の濃度領域ではEu濃度の増加に伴って急激に減少する。

一般に、薄膜発光素子における励起機構は、発光層内の電子が発光層中の高電界により加速され、ホットエレクトロンとなって発光センターに衝突し発光センターが励起されて発光する直接衝突励起が支配的であるとされている。励起に関与する電子は、発光層と絶縁層の界面あるいは発光層内の単位から高電界により伝導帯に放出される。これらの電子は発光層を通過後、発光層と絶縁層の

1絶縁層3上には、発光センターとなる微量(0.01~2.0mol%望ましくは0.2mol%以上)の硫化ユーロピウム(EuS)を添加した硫化カルシウム(CaS)を加圧成型したペレットを蒸発源とする電子ビーム蒸着法により、 CaS 膜中のEu濃度が0.15~0.75at.%望ましくは0.3~0.5at.%の範囲に制御された発光層4が $1.3\mu\text{m}$ 以上の膜厚に形成されている。発光層4の上には第1絶縁層3と同様の材料からなる第2絶縁層5が積層され、さらにその上にAl等からなる背面電極6が蒸着形成されている。透明電極2と背面電極6は交流電源7に接続され、薄膜発光素子が駆動される。

第2図は、第1図に示す薄膜発光素子の発光層中のEu濃度を0.3at.%、膜厚を $1.8\mu\text{m}$ とした場合の発光輝度対印加電圧特性($B-V$ 特性)を示す特性図である。

発光輝度は印加電圧の昇圧時と降圧時で異なる曲線上を通り、 $B-V$ 特性には図のようなヒステリシス現象(メモリー効果)が生じる。メモリー幅は V_m で表わされる。

界面単位にトラップされて分極を形成するため、この分極電圧が外部印加電圧の極性反転時に外部印加電圧に重畳され、高輝度発光が得られる。ところで、薄膜発光素子におけるヒステリシスメモリー効果は、印加電圧を昇圧過程で未発光の電圧値まで降圧しても上記分極電圧が界面単位に保持されるために、これが印加電圧に重畳され、発光状態を持続する現象と考えられている。即ち、一組発光層界面にトラップされた電子によって形成された分極は印加電圧を降圧しても容易に消滅し難いという性質に基いている。ヒステリシス現象を発現させるためには界面単位が深いこと及び浅い単位が少ないことの2つの要件が必要となる。これらの単位は、伝導電子により形成される分極電圧の変動に関与し、浅い単位が多い場合には、電界の減少により伝導電子の走行速度が低下すると伝導電子が容易に元の単位へ捕獲されてしまうため、分極電圧が急激に減少し、分極電圧として保持されないためメモリー効果は現われない。これに対し、多数の電子が深い単位から放出された

ものであれば、電子の走行速度が多少低下しても再捕獲され難いため、外部印加電圧の降下に対して分極電圧が持続される。この分極電圧の持続性がヒステリシス現象となる。よって、外部電圧が昇圧時に未発光の電圧値まで降圧されても外部印加電圧に重畳される分極電圧が残存されることになるため高輝度の発光が保持されメモリー効果が現われる。

現在までに知られているヒステリシスメモリー効果は、ZnS母材にMnを添加した発光層の両主面を絶縁層で挟持した場合に限られているが、これはMnがZnS母材中で2価のイオンとなりZnと同価数であること、 Zn^{2+} と Mn^{2+} のイオン半径がそれぞれ 0.74\AA および 0.80\AA で近似しているため、ZnS母材の結晶格子を乱すことなくZnとMnが置換され、ZnS母材中に格子歪等に起因する浅い単位を導入しないこと、さらに Mn^{2+} がZnS母材中で深い単位を形成することに起因すると考えられている。

本実施例においては、アルカリ土類金属の硫化

物(CaS, SrS等)を母体材料とし、発光センターとしてEuを用いており、Ca, Sr等のアルカリ土類金属とEuは共に2価のイオンであり、イオン半径も $Ca^{2+} \dots 0.99\text{\AA}$, $Sr^{2+} \dots 1.16\text{\AA}$ に対し $Eu^{2+} \dots 1.12\text{\AA}$ で近いことから母体材料の結晶格子を乱すことなく Eu^{2+} が置換できると考えられる。また、二重絶縁構造とした場合にメモリー効果が生じることから、 Eu^{2+} は発光層内に深い単位を形成すると考えられる。前述した如くメモリー効果は発光層内の深い単位から放出された電子によって形成される分極電圧に起因するものである。発光層に添加されるEu濃度に強く依存する。従って、発光層に添加されるEu濃度が低い領域では、発光層内部から放出される電子数が少なく十分な分極が形成されないため、ヒステリシスメモリー効果は、現われない。しかし、Eu添加量が増加し多数の電子が放出されるようになると、これに伴う分極電圧の増大により十分な内部電界が重畳されるようになって伝導電子は再捕獲されることなく他方の界面まで到達すること

ができ分極が保持されるのでヒステリシスメモリー効果が現われる。またメモリー幅 V_m もEu濃度の増加に伴う分極電圧の増大により増加する。一方、飽和発光輝度とEu添加量の関係をみると、ヒステリシスメモリー効果が現われ始める濃度領域で最大輝度を示し、メモリー幅 V_m の増大に伴って、急激な輝度低下が生じる。これは、メモリー幅の増大すなわちEu濃度の増加に伴って伝導電子とEu発光センターとの衝突確率が増大し、電子が十分加速されホットエレクトロンとなる前に次々とEu発光センターと衝突してしまうため十分に発光センターを励起することができず輝度が低下すると考えられる。このため、高輝度で発光しなおかつメモリー効果を持たせるためには、Euの最適濃度領域が存在し発光層中のEu濃度を $0.15 \sim 0.75\text{atm\%}$ の範囲内に制御することが必要となる。

CaS:EuまたはSrS:Eu発光層を用いた薄膜発光素子は色純度のよい赤色で発光することから、ZnS:Mn発光層と組み合わせることにより多色

表示が可能なメモリー機能付薄膜発光素子を実現することができる。

なお、本実施例ではCaS:Eu発光層を電子ビーム蒸着法により形成したが、他の成膜法例えばスパッタ法、CVD法、ALE法、MBE法等を用いても可能である。

<発明の効果>

以上詳説した如く、本発明はアルカリ土類金属の硫化物を母体材料とし、発光センターとして Eu^{2+} を添加した発光層を用いた二重絶縁構造薄膜発光素子において、発光層中に添加するEu濃度を $0.15 \sim 0.75\text{atm\%}$ の範囲に制御することにより、高輝度で発光しかつヒステリシスメモリー効果を有する薄膜発光素子を実現することができ、メモリー機能付多色表示ELパネルの実用化に大きく貢献することができる。

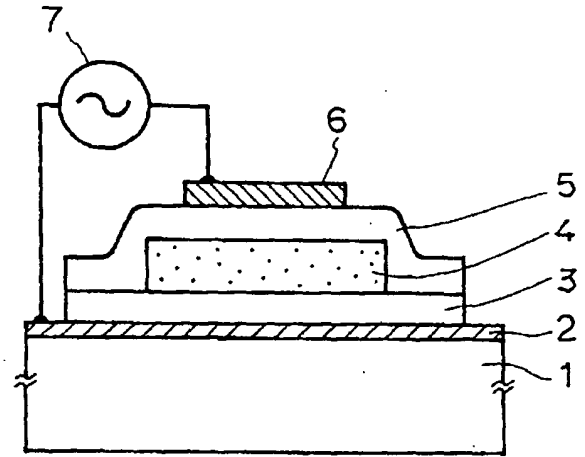
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1実施例を示す薄膜発光素子の構成図である。第2図は第1図に示す薄膜発光素子の発光輝度対印加電圧特性を示す特性図であ

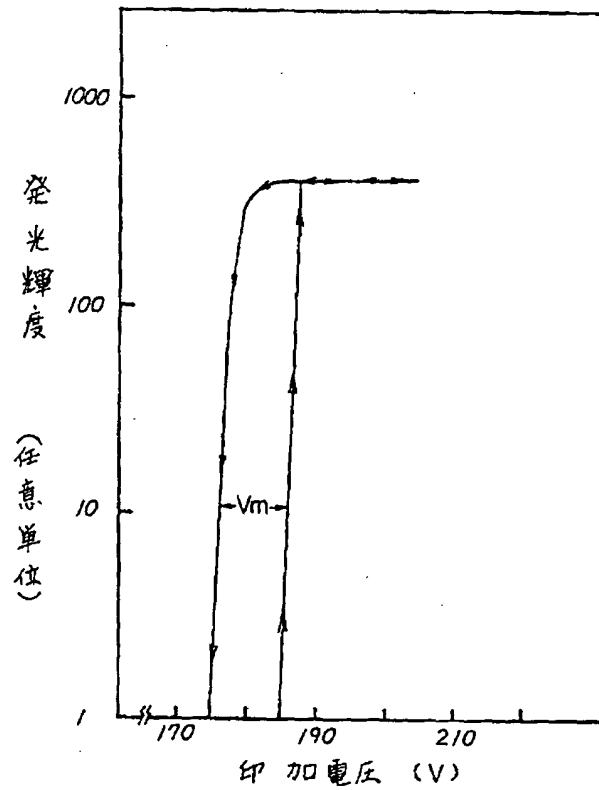
る。第3図は第1図に示す薄膜発光素子の飽和発
光輝度およびメモリー幅 V_m のEu添加濃度依存性
を示す特性図である。

1…ガラス基板、2…透明電極、3…第1絶縁
層、4…発光層、5…第2絶縁層、6…背面電極、
7…交流電源

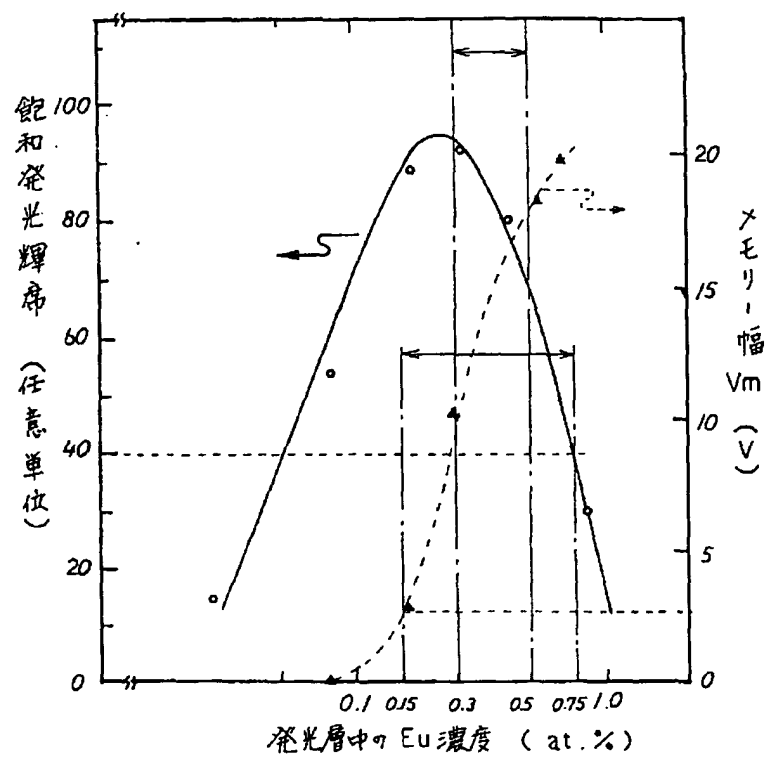
代理人 弁理士 杉 山 毅 至(他1名)



第1図



第2図



第 3 図

平成 2. 1. - 8 発行

手 続 補 正 書

平成
特許元 年 月 日

特許庁長官殿

(特許庁 殿)

1. 事件の表示

特願昭 61-70204

2. 発明の名称

薄膜発光素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区長池町22番22号

名 称 (504) シャープ株式会社

代表者 辻 晴 雄

4. 代 理 人

住 所 〒545 大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

氏 名 (7223) 弁理士 杉 山 毅

連絡先 電話 (03) 250-1161 東京支社特許管理センター

5. 補正命令の日付 (拒絶理由通知発送の日付)

自 発

6. 補正の対象

(1) 明細書中、発明の詳細な説明の欄

(2) 図面の第3図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 61 年特許願第 70204 号 (特開昭
62-225583 号, 昭和 62 年 10 月 3 日
発行 公開特許公報 62-2256 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. ⁵	識別 記号	庁内整理番号
C09K 11/56	CPC	7215-4H
11/00		F-7215-4H
H05B 33/18		7254-3K

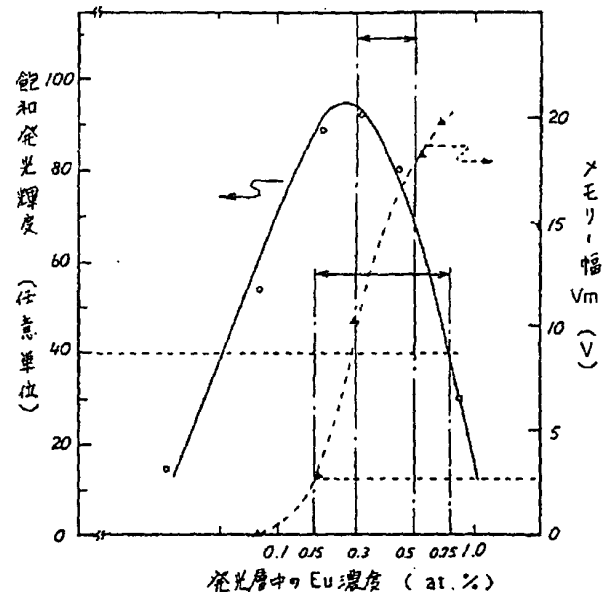
7. 補正の内容

(1) 明細書の所定個処を下表の通り補正する。

順	補正個処		誤	正
	頁	行		
1	6	4	ヒステリシスメモリー効果	メモリー効果
2	7	9	同 上	同 上
3	8	15	同 上	同 上
4	9	1	同 上	同 上
5	同上	5	同 上	同 上
6	10	13	同 上	同 上

(2) 図面の第3図を別紙の通り補正する。

以 上



第3図